

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

H. Takahata et al.  
3/3/2004  
Q 80091  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月    6 日  
Date of Application:

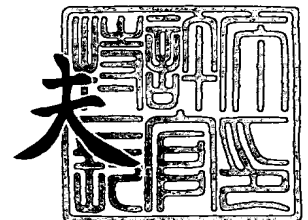
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 9 6 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 9 6 0 5 ]

出      願      人                      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 3 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155061

【提出日】 平成15年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/14  
B29C 44/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 高畑 弘明

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 花田 暁

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 黒田 竜磨

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発泡性樹脂組成物およびプロピレン系樹脂発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン系共重合体 (a) に熱分解型発泡剤 (b) が混練されてなる発泡性樹脂組成物において、該オレフィン系共重合体が、プロピレン由来のモノマー単位 5 ~ 50 重量%、1-ブテン由来のモノマー単位 95 ~ 50 重量%からなることを特徴とする発泡性樹脂組成物。

【請求項 2】

熱分解型発泡剤 (b) が、分解温度が 130 ~ 190℃である熱分解型発泡剤 (b-1) および分解温度が 190℃を越え 230℃以下である熱分解型発泡剤 (b-2) からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項 3】

中和剤 (c)、吸湿剤 (d)、無機充填剤 (e) のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 いずれかに記載の発泡性樹脂組成物をプロピレン系樹脂と熔融混練し、発泡せしめてなることを特徴とするプロピレン系樹脂発泡体。

【請求項 5】

熔融混練時にさらに物理発泡剤を用いてなることを特徴とする請求項 4 に記載のプロピレン系樹脂発泡体。

【請求項 6】

物理発泡剤が炭酸ガスであることを特徴とする請求項 5 に記載のプロピレン系樹脂発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレン系樹脂発泡体の製造に適した発泡性樹脂組成物、および該

発泡性樹脂組成物を用いて製造されたプロピレン系樹脂発泡体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

プロピレン系樹脂発泡体は、断熱性、軽量性、耐熱性、リサイクル性などに優れることから、包装容器、自動車材料などとして需要が高まっており、とりわけ軽量でかつ強度の高い発泡体が要望されている。軽量化のためには発泡倍率の高い発泡体であることが必要となるが、発泡倍率が高いほど強度は低下する。同じ発泡倍率で強度の高い発泡体とするためには、気泡が微細な発泡体であることが求められる。

プロピレン系樹脂発泡体の製造方法としては、発泡剤とプロピレン系樹脂とを熔融混練して製造する方法が一般的であり、発泡剤としては、クエン酸、炭酸塩、炭酸水素塩など、熱によって分解する発泡性化合物（熱分解型発泡剤）が広く用いられている。発泡剤として熱分解型発泡剤を使用する場合には、取扱いの容易さや、分散性向上の点から、熱可塑性樹脂と熱分解型発泡剤とを混練して得られた発泡性樹脂組成物が通常使用される。このような発泡性樹脂組成物として、発泡剤とエチレン・1-ブテン共重合体からなる発泡性樹脂組成物が開示されている（例えば特許文献1参照）

しかしながら上記のような発泡性樹脂組成物を用いて製造したプロピレン系樹脂発泡体は気泡が粗大であるため、より気泡が微細なプロピレン系樹脂発泡体が求められていた。

【0 0 0 3】

【特許文献1】

特開平 7 - 6 2 1 3 1 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

このようなことから、微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体を開発すべく検討の結果、発泡体製造時に用いられる発泡性樹脂組成物を改良することによりこの問題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0 0 0 5】

**【課題を解決するための手段】**

すなわち本発明は、オレフィン系共重合体に熱分解型発泡剤が混練されてなる発泡性樹脂組成物において、該オレフィン系共重合体が、プロピレン由来のモノマー単位 5～50 重量%、1-ブテン由来のモノマー単位 95～50 重量%からなることを特徴とする発泡性樹脂組成物、および該発泡性樹脂組成物を用いて製造されたプロピレン系樹脂発泡体を提供するものである。

**【0006】****【発明の実施の形態】**

本発明の発泡性樹脂組成物を構成するオレフィン系共重合体 (a) は、プロピレン由来のモノマー単位 5～50 重量%と、1-ブテン由来のモノマー単位 95～50 重量%からなる。オレフィン系共重合体の組成を上記のようにすることにより、本発明の発泡性樹脂組成物を発泡剤として用いて製造したプロピレン系樹脂発泡体は、微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体となる。オレフィン系共重合体の組成中のプロピレン由来のモノマー単位が 5 重量%より少ない場合には、発泡体を構成するプロピレン系樹脂と、発泡性樹脂組成物を構成するオレフィン系共重合体との相溶性が悪いため気泡の粗大なプロピレン系樹脂発泡体となる。プロピレン由来のモノマー単位が 50 重量%より多い場合には、該オレフィン系共重合体の融点が高くなり、熱分解型発泡剤と該オレフィン系共重合体とを混練して発泡性樹脂組成物を製造する際に熱分解型発泡剤が分解してしまうため、該発泡性樹脂組成物は発泡体製造に必要な気体量を発生させることができなくなる。

**【0007】**

本発明における熱分解型発泡剤 (b) とは、加熱することによって分解されて気体を発生する発泡性化合物であり、一般に発泡体製造時に使用されている熱分解型発泡剤を使用することができ、クエン酸、炭酸塩、炭酸水素塩などが例示される。

熱分解型発泡剤 (b) は 1 種類の発泡性化合物であってもよいが、分解温度が 130～190℃である熱分解型発泡剤 (b-1) および分解温度が 190℃を越え 230℃以下の熱分解型発泡剤 (b-2) の組み合わせからなることが好まし

い。分解温度が異なる熱分解型発泡剤を組み合わせることで、より微細な気泡を有する発泡体を製造することができる発泡性樹脂組成物となる。かかる熱分解型発泡剤 (b-1) および熱分解型発泡剤 (b-2) を組み合わせる場合、熱分解型発泡剤 (b-1) の分解温度と熱分解型発泡剤 (b-2) の分解温度の差が 10℃以上となるように、(b-1) および (b-2) を選択することがさらに好ましく、分解温度差が 30℃以上であることをとりわけ好ましい。

熱分解型発泡剤 (b-1) 成分および (b-2) 成分はそれぞれ 1 種のみであってもよいし 2 種以上であってもよい。

(b-1) 成分と (b-2) 成分の割合は、所望の温度で必要量のガスが発生するように適宜配合すればよいが、好ましくは  $(b-1) / (b-2) = 10 / 90 \sim 90 / 10 \text{ wt\%}$  の範囲である。

#### 【0008】

とりわけ熱分解型発泡剤 (b-1) が、以下の (A) 群から選ばれる 1 種類以上の化合物であり、かつ熱分解型発泡剤 (b-2) がクエン酸であることがより好ましい。このような熱分解型発泡剤を含む発泡性樹脂組成物とすることにより、きわめて微細な気泡を有する発泡体を製造することができる。

(A) 炭酸水素アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ土類金属塩、炭酸水素アンモニウム、炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ土類金属塩、炭酸アンモニウム

(A) 群の化合物のなかでも、単位重量あたりの気体発生量が多いことから、炭酸ナトリウム、もしくは炭酸水素ナトリウムが好ましく使用される。

#### 【0009】

本発明の発泡性樹脂組成物に含まれるオレフィン系共重合体及び熱分解型発泡剤の量は特に限定されるものではないが、熱分解型発泡剤の量が多すぎると、発泡性樹脂組成物が脆くなり取扱いが困難になる、あるいは本発明のプロピレン系樹脂発泡体において、発泡体を構成するプロピレン系樹脂と該発泡性樹脂組成物との相溶性が悪くなり、発泡体の気泡が粗大化する傾向があり、熱分解型発泡剤の量が少なすぎると気体発生量が不十分となる傾向があるため、通常、オレフィン系共重合体 100 重量部に対し、熱分解型発泡剤が 10～800 重量部配合される。

## 【0010】

本発明の発泡性樹脂組成物には、含有する熱分解型発泡剤（b）の種類に応じて、適宜中和剤（c）、吸湿剤（d）のいずれかを配合することが好ましく、より好ましくは中和剤（c）および吸湿剤（d）を配合することである。中和剤（c）や吸湿剤（d）を配合することにより、熱分解型発泡剤の分解温度や分解速度を制御することができ、これによって、より気泡が微細な発泡体を得ることが可能となる。

中和剤としては、有機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩などが好ましく用いられ、有機酸の中でも以下のB群から選ばれる化合物がさらに好ましく用いられる。

〔B群〕 しゅう酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ステアリン酸とりわけステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸塩が特に好ましく用いられる。

中和剤を配合する場合の配合量は、オレフィン系共重合体100重量部に対し、通常0.1～20重量部である。

## 【0011】

吸湿剤としては、塩化カルシウム、酸化カルシウム、塩化カリウム、酸化カリウムなどの塩が好ましく用いられ、その中でも特に酸化カルシウムが好ましく用いられる。

吸湿剤を配合する場合の配合量は、オレフィン系共重合体100重量部に対し、通常0.1～20重量部である。

## 【0012】

また本発明の発泡性樹脂組成物は、オレフィン系共重合体と熱分解型発泡剤に加えて無機充填剤（e）が配合されてなることが好ましい。無機充填剤は気泡の核となる気泡調整剤として機能するため、このような発泡性樹脂組成物は幅広い加工条件下で安定して微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体を与えることができる。無機充填剤の配合量が多すぎると、熱分解型発泡剤の分散を阻害し気泡の発生が不均一になる傾向があるため、その配合量は熱分解型発泡剤100重量部に対し200重量部以下であることが好ましい。用いられる無機充填剤として



はタルク、クレー、シリカ、チタン等が挙げられるが、とりわけ微細な気泡を有する発泡体を得られるため、タルクを用いることが好ましい。使用するタルクとしては、分散性がよく気泡調整剤として均一な気泡を有する発泡体を製造しやすいことから、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが特に好ましく用いられる。

#### 【0013】

前記した中和剤(c)、吸湿剤(d)および無機充填剤(e)は、使用されるオレフィン系重合体や発泡剤の種類、これらの配合割合などの条件によっても異なるが、これら各成分のいずれかを含有していることが好ましく、特に各成分全てを含有することが発泡体の気泡の微細化の観点からより一層好ましい。

#### 【0014】

本発明の発泡性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない程度に適宜他の添加剤を含有することができる。添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、剥離剤、流動性付与剤、滑剤などがあげられる。

#### 【0015】

本発明の発泡性樹脂組成物は、プロピレン由来のモノマー単位 $5 \sim 50$ 重量%、1-ブテン由来のモノマー単位 $95 \sim 50$ 重量%からなるオレフィン系共重合体以外の熱可塑性樹脂(他の熱可塑性樹脂)を含んでいてもよい。他の熱可塑性樹脂の例としては、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ポリビニルアルコール、アイオノマー樹脂などがあげられる。本発明の発泡性樹脂組成物が他の熱可塑性樹脂を含む場合、その含有量は本発明の効果を阻害しない程度であり、通常 $10 \text{ wt} \%$ 以下である。

#### 【0016】

本発明の発泡性樹脂組成物は、オレフィン系共重合体と熱分解型発泡剤とを混練する方法であれば特に限定されることなく製造することができ、例えば、オレフィン系共重合体を該オレフィン系共重合体の融点以上に加熱して熔融可塑化した後に、熱分解型発泡剤および必要に応じて中和剤、吸湿剤、充填剤やその他の添

加物等を添加して混練する方法が例示される。

発泡性樹脂組成物中に熱分解型発泡剤が均一に分散していることが好ましいため、発泡性樹脂組成物製造時には、熱分解型発泡剤の分解温度より低い温度条件下で、該熱分解型発泡剤が分解しない程度に十分にオレフィン系共重合体と熱分解型発泡剤とを混練することが好ましく、オレフィン系共重合体の融点+5℃以上かつ熱分解型発泡剤の分解温度-10℃以下の温度で混練することがより好ましい。

本発明の発泡性樹脂組成物の製造においては、公知の混練装置を使用することができ、例えばリボンブレンダー、高速ミキサーコニーダー、ミキシングロール、一軸押出機、二軸押出機、インテンシブミキサー等があげられる。

#### 【0017】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体は、かかる本発明の発泡性樹脂組成物を発泡剤として用い、従来から知られている通常の方法によってプロピレン系樹脂と本発明の発泡性樹脂組成物を溶融混練し、発泡させることによって製造することができ、その方法自体は何ら限定されない。

このような方法において、例えば押出機を用いる押出成形法の場合には、プロピレン系樹脂と本発明の発泡性樹脂組成物とを押出機中で溶融混練し、ダイから大気中に押出して発泡させることでプロピレン系発泡体を得ることができるが、この際に、①前記の溶融混練時にさらに熱分解型発泡性化合物を添加して溶融混練し、ダイから大気中に押出して発泡させたり、②プロピレン系樹脂と本発明の発泡性樹脂組成物を溶融混練し、発泡性樹脂組成物中の熱分解型発泡剤が分解したところで、物理発泡剤を更に添加（注入）して混練したのち、ダイから大気中に押出して発泡させてプロピレン系樹脂発泡体を製造することもできる。

前記①や②の方法の場合には、本発明の発泡性樹脂組成物中の熱分解型発泡剤がまず分解されて気泡の核を形成し、この気泡核を中心として、①の場合にはさらに添加した熱分解型発泡性化合物が分解して発生した気体が、②の場合には物理発泡剤が膨張し、気泡となる。

本発明の発泡性樹脂組成物はプロピレン系樹脂との相溶性がよく均一に分散するため、これを核として生成した気泡も均一となり、よって得られたプロピレン系

樹脂発泡体は気泡の微細なものとなる。

【0018】

①の方法の場合においてさらに添加する熱分解型発泡性化合物は、本発明の発泡性樹脂組成物中に配合された熱分解型発泡剤（b）として使用される化合物であってもよいが、通常、発泡性樹脂組成物に含まれる熱分解型発泡剤よりも分解温度の高い熱分解型発泡性化合物が用いられる。

このような高温分解型の熱分解型発泡性化合物としては、例えば分解されて窒素ガスを発生する熱分解型発泡剤（アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）など）、分解されて炭酸ガスを発生する熱分解型無機発泡剤（炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなど）など公知の熱分解型発泡性化合物が挙げられる。

さらに熱分解型発泡性化合物を添加する場合には、取り扱いやすさの観点から該熱分解型発泡性化合物を樹脂とともにペレット化したものを使用することが好ましい。この場合の樹脂はオレフィン系樹脂であれば特に限定するものではないが、エチレン系樹脂またはプロピレン系樹脂であることが好ましい。

【0019】

②の方法の場合の物理発泡剤としては、プロパン、ブタン、水、炭酸ガスなど通常の発泡体の製造時に使用される物理発泡剤を用いることができる。これらの中でも、水、炭酸ガスなど高温あるいは火に対して不活性な物質を用いることが発泡体製造時の安全性の点から好ましい。特にプロピレン系樹脂発泡体の製造においては、ガス抜けが生じにくく微細な気泡を有する発泡体を得られることから炭酸ガスの使用が好適である。

【0020】

一般に物理発泡剤のみを用いてプロピレン系樹脂発泡体を製造する場合には、微細な気泡を有する発泡体の製造が困難であるが、②の方法のようにプロピレン系樹脂、本発明の発泡性樹脂組成物および物理発泡剤を熔融混練して発泡せしめることにより得られたプロピレン系樹脂発泡体は、該発泡性樹脂組成物を添加する

ことなく得られたプロピレン系樹脂発泡体に比べて微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体となる。特に物理発泡剤として炭酸ガスを用いた場合には、本発明の発泡性樹脂組成物を使用することにより気泡が微細化されるという効果がより顕著となり、きわめて微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体を得ることができる。

#### 【0021】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体において使用されるプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマーや、プロピレン単位を50モル%以上含むプロピレン系共重合体を挙げるができる。好ましく用いられるプロピレン系共重合体の例としては、エチレンまたは炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとの共重合体を挙げることができる。炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンおよび1-オクテンが挙げられる。該プロピレン系共重合体中のプロピレン以外のモノマー単位の含有量は、エチレンについては15モル%以下、炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンについては30モル%以下であることが好ましい。

#### 【0022】

プロピレン系樹脂として長鎖分岐プロピレン系樹脂(a-1)、または重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のプロピレン系樹脂(a-2)を、全プロピレン系樹脂の50重量%以上用いることにより、より微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体を得ることができる。

#### 【0023】

ここで長鎖分岐プロピレン系樹脂とは、分岐度指数[A]が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たすプロピレン系樹脂を指す。プロピレン系樹脂とは、プロピレンホモポリマーや、プロピレンと、エチレンまたは4～10の $\alpha$ -オレフィンから選択される2種以上のモノマー単位から構成されるプロピレン共重合体が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。

分岐度指数[A]が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たす長鎖分岐プロピレン系樹脂の例としては、モンテル社製のプロピレンPF-814が挙げられる。

## 【0024】

分岐度指数とは、重合体における長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

$$\text{分岐度指数 } [A] = [\eta]_{Br} / [\eta]_{Lin}$$

ここで  $[\eta]_{Br}$  は、長鎖分岐を有するプロピレン系樹脂の固有粘度であり、 $[\eta]_{Lin}$  は、該長鎖分岐を有するプロピレン系樹脂と同じモノマー単位および同じ重量平均分子量を有する、直鎖プロピレン系樹脂の固有粘度である。

固有粘度は極限粘度数とも呼ばれ、重合体の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は特にポリマー分子の分子量と、分岐度に依存する。したがって、長鎖分岐を有するポリマーの固有粘度と、該長鎖分岐を有するポリマーと同じ重量平均分子量の直鎖ポリマーの固有粘度とを比較することにより、該長鎖分岐を有するポリマーの分岐度の尺度とすることができる。プロピレン系樹脂の固有粘度の測定方法は、エリオット等[J. Appl. Polym. Sci., 14, 2947-2963 (1970)]により開示されているような従来知られている方法により測定することができ、例えば、プロピレン系樹脂をテトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解し、135℃で固有粘度を測定することが可能である。

プロピレン系樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、通常用いられる種々の方法で測定できるが、M. L. McConnell によって、American Laboratory, May, 63-75 (1978) に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱強度測定法が特に好ましく用いられる。

重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のプロピレン系樹脂を重合する方法の例としては、特開平 11-228629 のような方法があげられる。

## 【0025】

このような (a-1) または (a-2) のプロピレン系樹脂の中でも、融点 + 30℃ 付近において、伸張ひずみ速度  $1 \text{ sec}^{-1}$  で、一軸伸張粘度測定装置（例としてレオメトリックス社製一軸伸張粘度測定装置などがあげられる）などの装置を用いて、該プロピレン系樹脂の一軸伸張粘度を測定し、歪み開始から 0.1 sec 後の一軸溶融伸張粘度を  $\eta_{0.1}$ 、5 sec 後の一軸溶融伸張粘度を  $\eta_5$

とするとき、 $\eta_{0.1}$ に対する $\eta_5$ の比( $\eta_5/\eta_{0.1}$ )が、 $\eta_5/\eta_{0.1} \geq 10$ である伸長粘度特性を有するプロピレン系樹脂が好ましく、 $\eta_5/\eta_{0.1} \geq 5$ であるポリプロピレン系樹脂がより好ましく、 $\eta_5/\eta_{0.1} \geq 5$ であるポリプロピレン系樹脂がさらに好ましい。このような条件を満たすプロピレン系樹脂を使用することによって、より微細な気泡を有する発泡体を製造することができる。

#### 【0026】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体を製造する場合、プロピレン系樹脂と本発明の発泡性樹脂組成物の配合割合は、該発泡性樹脂組成物中の熱分解型発泡剤の含量、目的とするプロピレン系樹脂発泡体の発泡倍率、使用するプロピレン系樹脂の物理的性質、溶融混練温度などの諸条件によって最適の範囲が選択され、特に限定されないが、一般的にはプロピレン系樹脂100重量に対して本発明の発泡性樹脂組成物0.5～20重量部の範囲である。

同様に、プロピレン系樹脂と本発明の発泡性樹脂組成物との溶融混練時に更に添加される熱分解型発泡性化合物や物理発泡剤の使用量もそれぞれの条件に応じて適宜決定され、特に限定されないが、一般的にはプロピレン系樹脂100重量部に対して、熱分解型発泡性化合物を併用する場合には本発明の発泡性樹脂組成物0.5～5重量部および熱分解型発泡性化合物1～10重量部、物理発泡剤を併用する場合には本発明の発泡性樹脂組成物0.5～20重量部および物理発泡剤0.1～5重量部の範囲である。

#### 【0027】

本願発明において、プロピレン系樹脂発泡体の気泡の微細さは、該発泡体の厚み方向のセル壁密度により評価するものとする。発泡体のセル壁密度とは以下の方法により求められる値と定義する。発泡体の厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて各気泡を明確に認識し得る倍率に拡大する。次に、該拡大画像上で、発泡体の厚み方向に1本の直線を引き、該直線と交差したセル壁(すなわち、気泡を画成している樹脂の壁)の数を数える。その結果に基いて、発泡体の厚み方向の長さ1mmあたりに存在するセル壁数を求める。このような方法で、相互に1mm以上離れた合計5以上の部分で、発泡体の厚み方向の長さ1m

m 当たりに存在するセル壁数を求める。得られたセル壁数の平均値を、本発明のプロピレン系樹脂発泡体の厚み方向のセル壁密度と定義する。セル壁密度が大きいほど微細な気泡であることを示す。

#### 【0028】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体は微細な気泡を有するため、力学的強度や断熱性に優れた発泡体である。このようなプロピレン系樹脂発泡体は、真空成形等の二次成形の過程においても破泡しにくいため、成形後の成形体も優れた力学的強度や断熱性を有するものとなる。

#### 【0029】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体は、他の熱可塑性樹脂層を有していてもよい。本発明のプロピレン系樹脂発泡体が他の熱可塑性樹脂層を有する場合、セル壁密度を算出する際の発泡体厚みとしては発泡層厚みを用いるものとする。

本発明のプロピレン系樹脂発泡体は、必要に応じて成形などの加工を施して、種々の用途に使用することができる。具体的には、トレー、カップ、コップ、ボックスなどの食品容器、断熱材、スポーツ用具や梱包材等の緩衝材、車両天井材等の自動車部品、シール材、建材等に使用することができるが、特に、プロピレン系樹脂の耐熱性を生かした電子レンジ対応容器などの食品容器として好適に用いることができる。

#### 【0030】

##### 【発明の効果】

本発明の発泡性樹脂組成物は、熱分解型発泡剤と特定のオレフィン系共重合体とから構成されるためプロピレン系樹脂との相溶性に優れ、よって該発泡性樹脂組成物を発泡剤として用いて製造したプロピレン系樹脂発泡体は、微細な気泡を有するものとなる。

#### 【0031】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0032】

##### 【実施例 1】

以下に示す方法により、プロピレン系樹脂発泡層の両層に非発泡層が積層された、二種三層のプロピレン系樹脂発泡体を作製した。

### 【0033】

(発泡性樹脂組成物製造方法)

以下に示す方法により発泡性樹脂組成物を作製した。

バンバリー式混練機のローターを回転させた状態で (a) オレフィン系共重合体 (三井化学 (株) 製 タフマー BL2481 1-ブテン/プロピレン=80/20 wt 比 融点 75℃) 45 重量部を投入して混練し 115℃ で溶融させた。混練を行いながら、(b) 炭酸水素ナトリウム (分解温度 153℃) /クエン酸 (分解温度 215℃) =10/10 wt 比からなる熱分解型発泡剤 20 重量部、(e) タルク (林化成 (株) 製 タルク MICRON WHITE #5000S 平均粒径 2.8 μm) 30 重量部を続けて投入しそのまま 10 分間混練したものを、40 mm φ 単軸押出機に投入し、ストランド状に押し出しペレタイザーで切断することでペレット状の発泡性樹脂組成物を得た。

### 【0034】

(プロピレン系重合体のペレット化)

特開平 11-228629 号公報に開示された方法により得たプロピレン系重合体粉末 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、フェノール系酸化防止剤 (商品名: イルガノックス 1010、チバスペシアルティケミカルズ社製) 0.05 重量部、フェノール系酸化防止剤 (商品名: スミライザー BHT、住友化学工業株式会社製) 0.2 重量部を加えて混合し、230℃ で混練し、メルトフローレート (MFR) が 4.5 g/10 min (230℃ 2.16 kgf) のペレット①を得た。

得られたプロピレン系重合体の物性は以下のとおりである。

プロピレン系重合体の物性 : 成分 (A) (特開平 11-228629 に開示された方法で得られたプロピレン系重合体に含まれる 2 成分のうちの高分子量成分) の極限粘度 ( $[\eta] A$ ) = 9.5 dl/g、成分 (A) 中のエチレン単位含量 (C2 in A) = 2.9%、成分 (B) の極限粘度 ( $[\eta] B$ ) = 11 dl/g、成分 (B) (特開平 11-228629 に開示された方法で得られたプロピ



レン系重合体に含まれる2成分のうちの低分子量成分)中のエチレン単位含量( $C2inB$ )=2.7%。レオメトリックス社製一軸伸張粘度測定装置を用いて測定した180℃における $\eta_5=300000Pa\cdot s$ 、 $\eta_{0.1}=2900Pa\cdot s$ 。

#### 【0035】

(発泡層用材料)

上記の方法により得られた①プロピレン系重合体ペレットと、②ポリプロピレン1(住友化学工業(株)製ポリプロピレン R101 MFR=20g/10min(230℃ 2.16kgf))、③ポリプロピレン2(住友化学工業(株)製ポリプロピレン U101E9 MFR=120g/10min(230℃ 2.16kgf))を、①/②/③=70/21/9wtの重量比でドライブレンドし、発泡層用材料とした。

#### 【0036】

(非発泡層用材料)

④ポリプロピレン3(住友化学工業(株)製ポリプロピレン FS2011DG 2 MFR 2.5g/10min(230℃ 2.16kgf))と、⑤ポリプロピレン4(住友化学工業(株)製ポリプロピレン W151 MFR 8g/10min(230℃ 2.16kgf))、⑥ポリプロピレン5(モンテル社製ポリプロピレン PF814 MFR 3g/10min(230℃ 2.16kgf))、⑦タルクマスターバッチ(住友化学工業(株)製ポリプロピレンベースタルクマスターバッチ MF110 タルク含有量70wt%)、⑧チタンマスターバッチ(住化カラー(株)製ポリエチレンベースチタンマスターバッチ SPEM7A1155 チタン含有量60wt%)を、④/⑤/⑥/⑦/⑧=21/30/20/29/5の重量比でドライブレンドし、非発泡層用材料とした。

#### 【0037】

(プロピレン系樹脂発泡体の製造方法)

前記発泡層用材料、発泡性樹脂組成物、非発泡層用材料を使用し、発泡層押出用の50mm $\phi$ 2軸押出機(2)と、非発泡層押出用の32mm $\phi$ 単軸押出機(3

）に 90 mm  $\phi$  サーキュラーダイ（4）を取り付けた装置（1）により押出成形を行い、プロピレン系樹脂発泡体を得た。

#### 【0038】

発泡層用材料 100 重量部に対して発泡性樹脂組成物 2 重量部をブレンドした原料を 50 mm  $\phi$  2 軸押出機（2）のホッパーに投入し、180℃に加熱したシリンダー内で混練した。

#### 【0039】

50 mm  $\phi$  2 軸押出機（2）中で、発泡層用材料と発泡性樹脂組成物とが十分に溶融混練されて相溶し、発泡性樹脂組成物中の熱分解型発泡剤が熱により分解発泡した時点で、液化炭酸ガスボンベに接続したポンプ（5）より物理発泡剤として炭酸ガス 1 重量部を注入した。炭酸ガス注入後、さらに混練して炭酸ガスを含浸させた後、これらをサーキュラーダイ（4）に供給した。

非発泡層用材料は 32 mm  $\phi$  単軸押出機（3）により溶融混練してサーキュラーダイ（4）に供給した。

#### 【0040】

サーキュラーダイ（4）の内部においては、発泡層用材料は 50 mm  $\phi$  2 軸押出機のヘッド（7）よりダイ内部に導入され、流路（9a）によりダイ出口方向に送られ、その途中でパス P を通過して分岐され流路（9b）にも送られた。

非発泡層用材料は 32 mm  $\phi$  単軸押出機（3）のヘッド（8）よりダイ内部に導入され、流路（10a）と（10b）に分割された後、流路（9b）の両面に積層するように供給されながらダイ出口方向に送られ、（11a）において積層化された。流路（10a）と（10b）に供給された非発泡層用材料は、その途中でパス P に類似した分割流路（図示せず）により分岐され流路（10c）、（10d）に送られた後、流路（9a）の両面に積層するように供給されながらダイ出口方向に送られ、（11b）において積層化された。（11a）、（11b）において 2 種 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、サーキュラーダイ（4）の出口（12）から押出され、この大気圧への開放により、発泡層用材料に含浸された炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層となり、二種三層、厚さ 1.2 mm のプロピレン系樹脂発泡体を得た。

## 【0041】

ダイより押出された二種三層の発泡体を最大径210mmのマンドレル(6)に沿わせながらチューブ状に引取り、拡大と冷却を行った。得られたチューブ状発泡体の円周上の1ヶ所でシートを切開することで幅660mmの平坦なシートとし、引取ロールにより引き取った。

## 【0042】

## [実施例2]

実施例1において、(b)熱分解型発泡剤20重量部および(e)タルク30重量部添加時に、さらに(c)ステアリン酸ナトリウム2重量部、(d)酸化カルシウム0.6重量部を添加した以外は実施例1と同様の方法により、厚さ1.2mmのプロピレン系樹脂発泡体を作製した。

## 【0043】

## [比較例1]

発泡性樹脂組成物を構成するオレフィン系共重合体として、1-ブテン/エチレン=83/17wt比からなる共重合体を使用した以外は実施例1と同様の方法により、厚さ1.2mmのプロピレン系樹脂発泡体を作製した。

## 【0044】

## (発泡倍率測定)

水中置換式密度計((株)東洋精機製作所製 自動比重計 型式D-H100)を使用し、20mm×20mmにサンプリングしたプロピレン系樹脂発泡体の比重を測定し、発泡体を構成する各材料の密度を用いて発泡倍率を計算した。

## 【0045】

## (発泡層の厚み方向のセル壁密度測定)

プロピレン系樹脂発泡体中の発泡層の断面を走査型顕微鏡にて写真撮影した。倍率は電子顕微鏡の視野中に存在する各気泡が明確に認識されるように調節した。得られた拡大画像上で、発泡層の厚み方向に1本の直線を引き、該直線と交差しているセル壁の数を数えた。その結果に基づいて、発泡層の厚み方向の長さ1mm当たりに存在するセル壁数を求めた。このような方法で、相互に1mm以上離れた合計5以上の部分で、発泡層の厚み方向の長さ1mm当たりに存在するセル壁

数を求め、これらの平均値を発泡層の厚み方向のセル壁密度とした。発泡層の厚み方向のセル壁密度が大きいほど、プロピレン系樹脂発泡体の気泡が微細であることを示す。

#### 【0046】

実施例1～2および比較例1で得られた各プロピレン系樹脂発泡体を、上記方法によって評価し、結果を表1に示した。実施例1および実施例2で得られたプロピレン系樹脂発泡体は、比較例1で得られたプロピレン系樹脂発泡体と比較して、セル壁密度が大きい、すなわち気泡が微細なプロピレン系樹脂発泡体であった。

【表1】

	項目	実施例1	実施例2	比較例1
発泡体	厚み (mm)	1.2	1.2	1.2
	発泡倍率 (倍)	3.0	3.0	3.0
	セル壁密度 (個/mm)	17	23	13

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体を製造する装置の例を示した図

##### 【図2】

本発明のプロピレン系樹脂発泡体を製造する際に用いるサーキュラーダイの断面形状の例を示した図

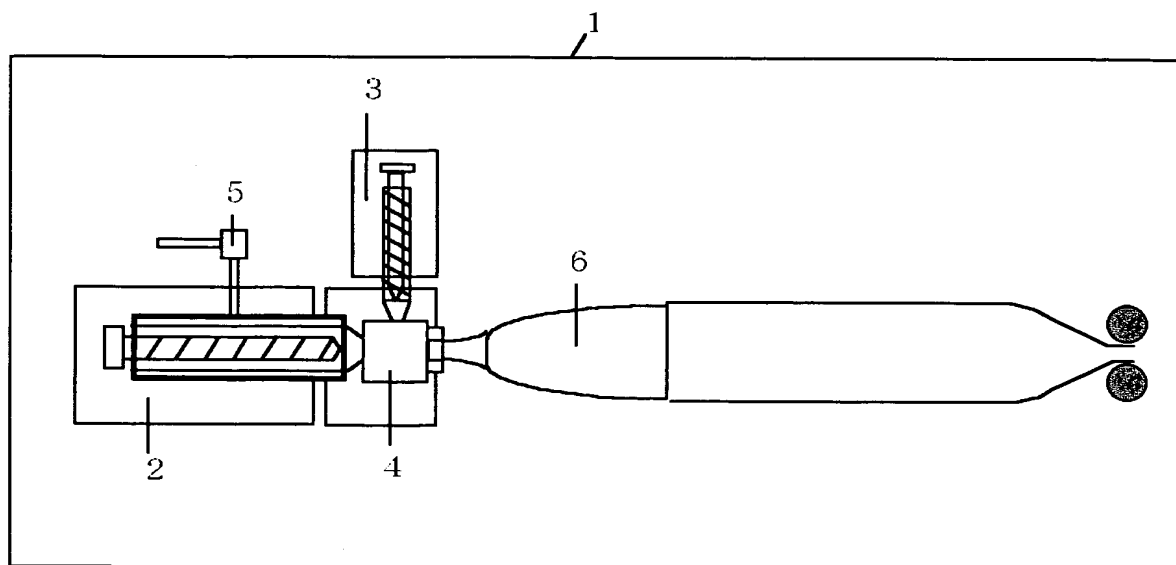
#### 【符号の説明】

- 1 プロピレン系樹脂発泡体を製造する装置
- 2 50mmφ2軸押出機
- 3 32mmφ単軸押出機
- 4 サーキュラーダイ
- 5 炭酸ガス供給用ポンプ

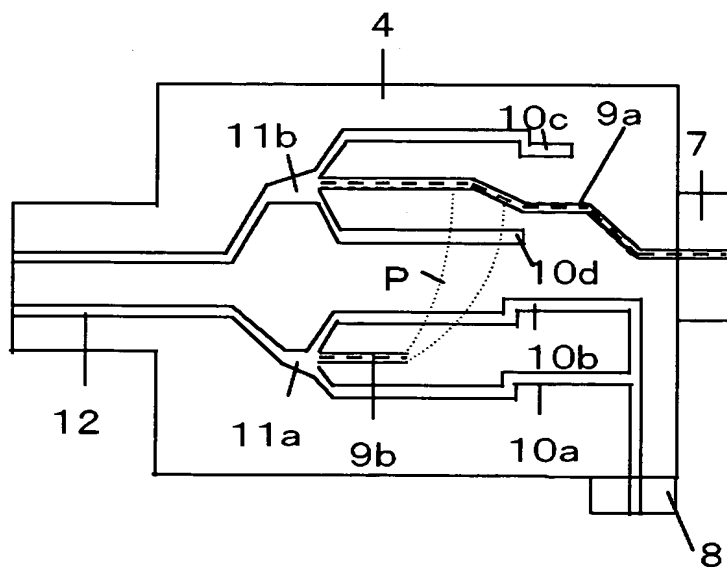
- 6 マンドレル
- 7 5 0 mm  $\phi$  2 軸押出機のヘッド
- 8 3 2 mm  $\phi$  単軸押出機のヘッド
- 9 a 流路
- 9 b 流路
- 1 0 a 流路
- 1 0 b 流路
- 1 0 c 流路
- 1 0 d 流路

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

微細な気泡を有するプロピレン系樹脂発泡体を製造するために用いられる発泡性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

オレフィン系共重合体（a）に熱分解型発泡剤（b）が混練されてなる発泡性樹脂組成物において、該オレフィン系共重合体が、プロピレン由来のモノマー単位 5 ～ 5 0 重量%、1-ブテン由来のモノマー単位 9 5 ～ 5 0 重量%からなることを特徴とする発泡性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-059605

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月28日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友化学工業株式会社